

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-353432

(P2002-353432A)

(43)公開日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 L 27/146
31/04
31/10
51/00
H 01 M 14/00

識別記号

F I
H 01 M 14/00
C 25 D 11/04
H 01 L 27/14
31/10
31/04

テマコト(参考)
P 4M118
E 5F049
A 5F051
A 5H032
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-155565(P2001-155565)

(22)出願日

平成13年5月24日 (2001.5.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス (外3
名)

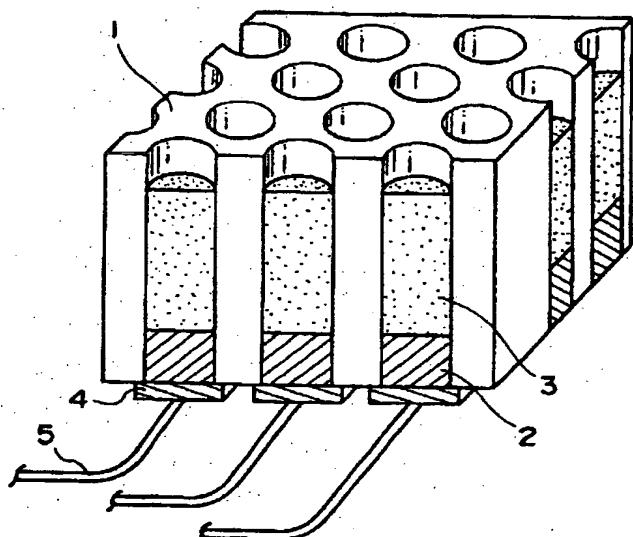
最終頁に続く

(54)【発明の名称】機能性ナノ構造体およびこれを用いた光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光電変換等の光特性を高密度で発現可能な機能性ナノ構造体および光素子を提供する。

【解決手段】 開口部の口径が50~600nmで且つ深さが100nm以上である互いに独立した複数の細孔を有する支持体1と、前記細孔に内包された半導体微粒子3とを有することを特徴とする機能性ナノ構造体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 開口部の口径が50～600nmで且つ深さが100nm以上である互いに独立した複数の細孔を有する支持体と、前記細孔に内包された半導体微粒子とを有することを特徴とする機能性ナノ構造体。

【請求項2】 前記支持体が前記複数の細孔の開口部が二次元的に規則性をもって配列された多孔性の面を有することを特徴とする請求項1に記載の機能性ナノ構造体。

【請求項3】 前記支持体の前記細孔内部の少なくとも一部を構成している材料が絶縁体材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の機能性ナノ構造体。

【請求項4】 前記半導体微粒子が金属酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【請求項5】 前記半導体微粒子が化合物半導体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【請求項6】 前記半導体微粒子が色素増感されていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【請求項7】 前記半導体微粒子が、ポリメチン色素、金属錯体色素およびフタロシアニン誘導体から選ばれる少なくとも1種の色素により色素増感されていることを特徴とする請求項6に記載の機能性ナノ構造体。

【請求項8】 前記複数の細孔のうち少なくとも2つの隣り合う細孔に内包された半導体微粒子が、感光波長領域（分光感度）が互いに異なる色素により色素増感されていることを特徴とする請求項6または7に記載の機能性ナノ構造体。

【請求項9】 前記半導体微粒子と少なくとも接する導電性の層を有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【請求項10】 前記細孔に前記半導体微粒子とともに、導電性材料が内包されていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の機能性ナノ構造体を用いて構成される光素子。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかに記載の機能性ナノ構造体と電荷移動層とを接合して構成され、光電変換素子または光エレクトロニクス素子であることを特徴とする請求項11に記載の光素子。

【請求項13】 前記電荷移動層が、イオン伝導性電解質からなることを特徴とする請求項12に記載の光素子。

【請求項14】 請求項1～10のいずれかに記載の機能性ナノ構造体を二次元受光アレイとして備え、アレイセンサーまたは画像センシング素子であることを特徴とする光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性ナノ構造体およびそれを用いた光素子の技術分野に属し、より詳細には、半導体微粒子を内包するナノ空間を規則的に二次元配列させることによって構成される機能性ナノ構造体およびそれを用いた光素子、特に、光電変換素子、光材料に関するものであり、感光性をもつナノ空間が規則的に二次元配列して構成される光エレクトロニクス素子とその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体エレクトロニクス、オプティクスにおける素子の微小チップ化は、薄膜化と積層化の技術、そして光や電子線によるリソグラフィーを駆使した三次元微細加工技術に支えられて着実に進歩してきた。その先導技術である半導体DRAM (Dynamic Random Access Memory) の微細加工も、ムーア則に従い3年間におよそ4倍のペースで高集積化を実現した。しかし、今後は、光加工技術における線幅の物理限界（約100nm）の問題、また、この限界を超えたサイズの固体薄膜や三次元構造体では目的とする電気的特性などの性能の確保が困難となる問題など、さらなる機能集積を固体接合素子のみに依存する方法には技術開発の障壁が極めて大きいことが顕著である。光加工の寸法限界を越えた極微小なナノ空間に信頼性の高い機能を付与するには、従来の固体加工技術の延長線上で極限を目指す「トップダウン」のやり方は困難と考えられる。従って、その化学的あるいは物理的な機能を小さなナノ空間を単位として引き出す目的においては、これらの粒子を機能発現に有効な物理的構造をもつた場に閉じ込める必要が生じる。このようにすることにより、ナノ粒子を分子素子と競争しうるサイズの機能空間に固定化して用いることが可能となる。

【0003】ところで、固体材料の分野では、特定の機能をナノメートルのサイズの粒子（数nm～50nm）に閉じ込める手段として、例えば、A.T. Wolde 編, Nano technology, STT Netherlands Study Centre for Technology Trends, pp146-214, 1998, T. O. Kimら, Aerosol Sci. Techn., 29, pp111-125 (1998)などに記載されている、無機半導体を含む種々の固体の超微粒子をソルゲル反応や気相分解法などで作製する技術が知られている。しかし、従来の固体の超微粒子は、サイズや物性がまだ厳密に均等ではなく、また個々の単独の粒子単体からその機能を引き出すことは困難である。

【0004】半導体の超微粒子は、Si、Geなどの単体、酸化物半導体、化合物半導体などを含めて、それ自体が光導電性や光触媒活性をもつ点で機能材料としてふるまう。これらの超微粒子を液媒体に分散して薄膜の形で塗設したものは、表面改質の目的あるいは光機能性薄膜の作製のために広く利用されている。一方で、半導体の超微粒子は感光性の有機色素分子を増感剤として結合

させる方法で、目的によって分光特性を変えて用いることができる。例えば、Nature, 353, 737 (1991) および米国特許4927721号明細書等には、色素増感半導体超微粒子を光電変換に用いる技術が開示されている。ここではナノ粒子分散物を薄膜として基板に担持した後、高温焼成によって粒子を融解して多孔質のナノ粒子凝集体とし、この表面に色素を吸着担持した薄膜を光電変換構造体に用いている。これらは、色素増感半導体の技術に属し、それを微粒子に応用した例は、柳田祥三編、色素増感型太陽電池の基礎と応用技術、技術教育出版、2001年、などに開示されている。また、別の方法の技術としては、例えば高田純、応用物理、64、695 (1995) に真空蒸着技術を使い光機能性有機分子と無機材料を交互積層し複合させた有機一無機ヘテロナノシステムによる光電子機能の発現が示されている。しかし、これらの既存の技術では、有機分子と無機材料がハイブリッド化したナノ構造体が用いられるものの、最終形態としては該ナノ構造体が二次元、三次元的に連続して広がったマクロな構造物が1つの機能材料として得られる。すなわち、従来の技術では、ハイブリッドナノ構造体のナノ空間からの光機能引出しを可能とする光素子は実現されていないのが実情である。また、その個々の機能を二次元、三次元的に複数配列させる技術は実現できていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記諸問題に鑑みなされたものであって、感光性を有する半導体微粒子を微小ナノ空間に規則的配列をもって組織化するための技術の構築を課題とするものであり、この技術を用いて創製される半導体微粒子の光特性が高密度二次元情報として入出力可能な機能性ナノ構造体およびこれを用いた光素子を提供することを課題とする。また、本発明は、光電変換等の光特性を高密度に発現可能な機能性ナノ構造体および光素子を提供することを課題とする。さらに、本発明は、高密度の光素子や光エレクトロニクス素子が得られるとともに、光電変換機能をもつ色素増感半導体を画素単位に用いることでCCDに代わる高密度アレイセンサーが創製可能な機能性ナノ構造体を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 開口部の口径が50～600nmで且つ深さが100nm以上である互いに独立した複数の細孔を有する支持体と、前記細孔に内包された半導体微粒子とを有することを特徴とする機能性ナノ構造体。

(2) 前記支持体が前記複数の細孔の開口部が二次元的に規則性をもって配列された多孔性の面を有することを特徴とする(1)に記載の機能性ナノ構造体。

(3) 前記複数の細孔の口径が100～500nmであることを特徴とする(1)または(2)に記載の機能性ナノ構造体。

(4) 前記複数の細孔の深さが200nm以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(5) 前記複数の細孔の深さが400nm以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(6) 前記支持体の前記細孔内部の少なくとも一部を構成している材料が絶縁体材料であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【0007】(7) 前記支持体の前記細孔内部の少なくとも一部を構成している材料が金属酸化物であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(8) 前記支持体がポーラスアルミナであることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(9) 前記半導体微粒子が金属酸化物であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(10) 前記半導体微粒子が酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズから選ばれる1種以上の金属酸化物であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(11) 前記半導体微粒子が酸化物を含まない化合物半導体であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(12) 前記半導体微粒子が、カドミウム、ガリウム、インジウム、銅、イオウ、砒素、リンおよびから選ばれる1種以上の元素を含む化合物半導体であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【0008】(13) 前記半導体微粒子が、単結晶Si、多結晶SiおよびアモルファスSiなどを含めた珪素からなる半導体であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(14) 前記半導体微粒子が色素増感されていることを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(15) 前記増感色素がポリメチン色素、金属錯体色素およびフタロシアニン誘導体から選ばれる1種以上の色素であることを特徴とする(14)に記載の機能性ナノ構造体。

(16) 前記複数の細孔のうち少なくとも2つの隣り合う細孔に内包された半導体微粒子が、感光波長領域(分光感度)が互いに異なる色素により色素増感されていることを特徴とする(14)または(15)に記載の機能性ナノ構造体。

(17) 前記複数の細孔が、青色感光領域、緑色感光領域および赤色感光領域にそれぞれ色素増感された半導体微粒子を各々内包する3種の細孔を含むことを特徴とする(14)～(16)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(18) 前記支持体が、平板形状を有することを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

【0009】(19) 前記半導体微粒子と少なくとも接する導電性の層を有することを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(20) 前記支持体が、導電性の電極基板の表面層の一部を構成していることを特徴とする(1)～(19)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(21) 前記複数の細孔中に半導体微粒子とともに導電性材料が内包されていることを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(22) 前記導電性材料が、金属微粒子であることを特徴とする(21)に記載の機能性ナノ構造体。

(23) 前記導電性材料が、炭素材料であることを特徴とする(22)に記載の機能性ナノ構造体。

(24) 前記炭素材料がカーボンナノチューブであることを特徴とする(23)に記載の機能性ナノ構造体。

【0010】(25) 前記半導体微粒子が導電性材料によって電気的に結合した形態をとり、隣り合う細孔の半導体微粒子は電気的に絶縁されている構造を少なくとも部分的に含むことを特徴とする(1)～(24)のいずれかに記載の機能性ナノ構造体。

(26) (1)～(25)に記載の機能性ナノ構造体を用いて構成される光素子。

(27) (1)～(25)に記載の機能性ナノ構造体を用いて構成される光電変換素子。

(28) (1)～(25)に記載の機能性ナノ構造体を電荷移動層と接合して構成される光電変換素子または光エレクトロニクス素子。

(29) 前記電荷移動層がイオン伝導性電解質からなることを特徴とする(28)に記載の光電変換素子または光エレクトロニクス素子。

(30) 前記イオン伝導性電解質が、溶融塩であることを特徴とする(29)に記載の光電変換素子または光エレクトロニクス素子。

(31) (1)～(25)に記載の機能性ナノ構造体を二次元受光アレイとして組み込んだアレイセンサーまたは画像センシング素子。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。本発明の機能性ナノ構造体は、開口部の口径が50～600nmで且つ深さが100nm以上である互

10

20

30

40

50

いに独立した複数の細孔を有する支持体と、前記細孔に内包された半導体微粒子とを有することを特徴とする。

【0012】まず、本発明の機能性ナノ構造体の支持体が有する細孔について説明する。本発明の機能性ナノ構造体に用いられる支持体は、光の波長と同等かそれ以下の口径の複数の細孔（本明細書では「細孔」と表現するが、「小孔」等、他の表現もある）を有する。支持体は、これらの細孔が互いに近接し規則的に配列して集合してできたナノ構造体であり、典型的には平板状のナノ構造体である。細孔の開口部の形状は、点対称形の円形や多角形、線対称形の楕円形や多角形、非対称の無定形などいずれでもよく、目的に応じて適宜選択することができる。一般的には、円形および点対称の多角形（特に、三角形および六角形）である。前記細孔は、その深さ方向の全長にわたって断面が等しい形状と断面積を有するものでもよいし、深さとともに断面形状や断面積が変化する（連続的変化および断続的変化を含む）ものでもよい。後者の例としては、表面において断面積が大きく、深部において断面積が小さい細孔、表面において断面積が多角形で、深部の断面が円形である細孔などが挙げられる。

【0013】細孔の口径とは、細孔の開口部のエッジ長を意味し、開口部が円の場合は直径、楕円形や多角形の場合は対角線を含めたエッジ間の長さのうち最も長い直線長を意味する。前記細孔の口径は50～600nmである。口径が50nm以下であると、細孔内への半導体微粒子の挿入と充填が困難になる。また、口径が600nm以上であると、後に述べる細孔形成のための自己組織化反応において、細孔の形状や、規則的配列の制御が不完全となるなど細孔の均一性がひずみやすい。この点において、口径は100～500nmであるのが好ましい。また、前記細孔の深さは、100nm以上である。深さが100nm以下であると、内包される半導体微粒子の数が極めて少なくなるために、本発明の目的である光機能の発現が困難になる。この点で、好ましい深さの範囲は細孔内に内包させる半導体微粒子の使用目的によって異なるが、通常は、200～2000nmが好ましく、400～2000nmがより好ましい。

【0014】前記細孔の口径(R)に対する深さ(L)の比(L/R)をアスペクト比と定義すると、前記細孔の好ましいアスペクト比は2～200であり、より好ましいアスペクト比は2～80である。尚、後述するように、細孔内に一次材料を電析等で充填した後、前記細孔内に半導体微粒子を導入する場合は、前記一次材料を充填した後の細孔の深さおよびアスペクト比が、前記好ましい深さおよび前記好ましいアスペクト比の範囲であるのが好ましい。

【0015】前記支持体が有する複数の細孔は、互いに独立している、即ち、2以上の細孔に通じる連絡路を有していないことを特徴とする。前記支持体は、前記複数

の細孔の開口部が、二次元的に規則性をもって配列された多孔性の面を有しているのが好ましい。「二次元的に規則性をもった配列」とは、開口部が互いに等しい間隔で二次元マトリクスを形成して配列している状態、または、細孔の開口部もしくは開口部の集団が二次元平面上に一定の規則的配置をもって分布している状態を意味する。前記多孔性の面は、網目構造を形成しているのが好ましい。前記二次元的に規則性をもった配列には、例えば、開口部が正三角形の頂点を占めるように規則的に網目状に配置された配列、開口部が市松模様を形成するよう規則的に網目状に配置された配列、開口部がハニカム構造を形成するように網目状に配置された配列などが含まれる。前記多孔性の面のこのような網目構造は電子顕微鏡観察によって確認することができる。

【0016】前記多孔性の面における、細孔群の開口部の面積の占める割合が高い程、効率的に光機能を発現できるので好ましい。前記多孔性の面の全投影面積（細孔の開口部面積を含む）における、前記細孔群の開口部の投影面積の合計の占める割合を開口率と定義すると、好ましい開口率は30%以上であり、より好ましく60%以上である。

【0017】前記多孔性の面における細孔の平面密度（単位面積あたりの細孔数）は、通常、 $4 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{10}$ 個/ cm^2 であり、好ましくは $2 \times 10^9 \sim 10^{10}$ 個/ cm^2 である。前記多孔性の面における細孔の開口部間のピッチを中心間の距離で定義したとき、好ましいピッチは $100 \sim 800 \text{ nm}$ であり、より好ましいピッチは $30 \sim 100 \text{ nm}$ である。

【0018】本発明において、前記支持体が有する数10～数100ナノメートルサイズの細孔の配列は、物理的手段においては、光リソグラフィー法および電子線リソグラフィー技術によってはじめて部分的には可能となるが。しかし、量産のために、広い面積にわたって細孔ピッチを制御しながら加工することは、これらの手段によつても困難である。このような細孔の配列は、化学反応においてイオンや分子の拡散および輸送がかかわる自己組織化反応を制御することで作製することができる。自己組織化によって規則的細孔配列を持つ多孔質ナノ構造体を調製する方法として、H. Masudaら、Science, 268, 1466 (1995) に報告されるアルミナ皮膜の陽極電解酸化法が有用であり、本発明にも好ましく適用できる。また、H. Masudaら、Advanced Materials, 12, 444 (2000) に記載されるダイアモンド多孔質ナノ構造体の作製の例など、この多孔質酸化アルミナ膜を鋳型材料に用いて、アルミナ以外の各種の無機多孔性構造体を作製することができ、本発明にも好ましく適用できる。

【0019】例えば、特開平6-32675号公報に開示されるように、自己組織化により作製した陽極酸化ア

ルミナ皮膜を用いて、細孔の凹凸構造をポリメタクリル酸メチルなどの重合体に一度転写した後、転写体上にソルゲル反応などによって無機金属酸化物の層を形成させる方法によって、各種の材料からなる多孔性ナノ構造体を作製することができる。これら的方法によって作製される多孔性ナノ構造体も、本発明において支持体として用いることができる。さらに、特開平6-200378号公報に開示される転写方法によって作られる金属などの多孔性構造体、特開平8-186245号公報に示される方法で形成されるシリコンなどを主体とする多孔性構造体も本発明の支持体として用いることができる。

【0020】支持体の作製法としてアルミナ皮膜の陽極電解酸化法を利用すると、複数の細孔が二次元的な規則性を有するとともに密な（開口率が高い）配列に配置された多孔性アルミナが得られるので好ましい。通常、前記方法で作製された多孔性アルミナは、アルミニウム基板上に積層された多孔性膜として得られる。本発明においては、アルミニウム基板と多孔性アルミナの積層体を支持体として用いることもできるし、アルミニウム基板を溶剤により除去した後、多孔性アルミナのみを支持体として用いることもできる。アルミニウム基板を除去することによって前記複数の細孔は底部にも開口部を有する貫通孔となる。

【0021】本発明で用いる規則的細孔配列を持つ支持体の材料としては、無機材料および有機材料のいずれも用いることができる。好ましい材料としては、電気的に絶縁性の無機材料としてアルミナ（特に陽極酸化アルミナ）、シリカ、酸化ジルコニア、SiC、ガラス、テフロン（登録商標）など；電気的に絶縁性の有機材料および高分子樹脂として、ポリイミド、ポリスルホン酸、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなど；半導体を含む金属酸化物材料として、TiO₂、SrTiO₃、ZnO、SnO₂、InSnO₃、Nb₂O₅、WO₃、CuO、CoO₂、MnO₂、V₂O₅など；化合物半導体を含む金属カルコゲナイトおよび多元素複合化合物として、CdS、CdS、ZnS、GaP、GaAs、InP、FeS₂、PbS、CuInS₂、CuInSe₂などに代表されるいわゆる化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物や複合化合物等；金属および半金属材料として、金、白金、銀、銅、クロム、亜鉛、スズ、チタン、タンクステン、アルミニウム、ニッケル、鉄、シリコン、ゲルマニウムなど；炭素材料として、グラファイト、グラシーカーボン、ダイアモンドなど；が挙げられる。

【0022】本発明に用いられる前記支持体は、单一の材料から構成されていてもよく、複数の材料から構成されてもよい。前記支持体が複数の材料から構成される場合は、細孔内の壁材と底材、または細孔の上部と下部というように、構造体の部分によって材料を変えた構成が好ましい。前記支持体の前記細孔内部の少なくとも

一部（好ましくは細孔の壁）を構成している材料は、電気的に絶縁性の絶縁体材料であるのが好ましい。中でも、金属のカルコゲナイト（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）が好ましく、金属酸化物がより好ましく、アルミナが最も好ましい。また、細孔の底部が塞がった構造を有する支持体、即ち、複数の細孔を有する多孔性層と、非多孔性層とを積層した構造を有する支持体では、多孔性層と非多孔性層の材料とは異なっていてよい。非多孔性層の材料としては、導電性の材料が好ましく、特に好ましい材料は導電性の金属もしくは炭素材料である。さらに、前記非多孔性の層は、互いに異なる材料からなる2以上の層から構成されていてよい。

【0023】前記支持体は、平板状の形状を有しているのが好ましい。前記支持体が平板形状を有する場合、前記多孔性の面に対して垂直方向の支持体の厚みは、好ましくは100nm～2mmであり、より好ましくは500nm～1mmであり、さらに好ましくは1～500μmであり、最も好ましくは10～100μmである。前記細孔は底部にも開口部を有する貫通孔であっても、底部が閉じた非貫通孔であってもよい。前記細孔が貫通孔である場合は、前記支持体の厚みは細孔の深さに一致し、非貫通孔の場合は、前記細孔の深さとその下に配置された非多孔性の層の厚みとの合計になる。前記支持体が平板形状を有する場合、支持体の前記多孔性の面の投影面積（開口部の面積も含む）は、好ましくは1mm²～100cm²であり、より好ましくは1mm²～10cm²以下である。

【0024】次に、本発明に用いられる半導体微粒子について説明する。前記半導体微粒子を構成する半導体は、有機半導体でもよいし無機半導体でもよい。また、結晶性の材料でもよいし、非結晶質の材料でもよい。電気伝導性においては、電子伝導性をもつものでもよいし、正孔伝導性をもつものでもよい。また、n型でもよいしp型でもよい。電気伝導性において好ましいものは、電子伝導性をもつn型の半導体である。このような半導体のもつ機能としては、例えば、光学的な特性（発光性、非線形光学特性、高屈折率など）、電気的特性（整流性、電子伝導性、正孔伝導性、超伝導性など）、光電的な特性（光伝導性、光電荷分離、光電子移動、光正孔移動、Photovoltaic特性など）、電気化学的または光電化学的な酸化還元反応性が挙げられる。

【0025】有機半導体としては、例えば、電気伝導性を示す材料として、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、TTF（テトラチアフルバレン）、TTN（テトラチアナフタセン）などの有機物；光伝導性を示す有機顔料類として、フタロシアニン、金属フタロシアニン類、ポルフィリン、金属ポルフィリン類、Ru錯体などの有機金属錯体色素、およびシアニン、メロシアニンなどを含むポリメチン色素類；などが挙げられる。このほ

か、井口洋夫、化学総説、No 35, pp 95-103 (1998) とその参考文献に記載される化合物などが含まれる。

【0026】無機半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体；III-V系化合物半導体；金属のカルコゲナイト（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）；またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブカリウム等）；等を使用することができる。金属カルコゲナイトの中でも金属酸化物が好ましく、具体的には、チタン、ズズ、亜鉛、鉄、タンクス滕、ジルコニアム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルの酸化物が好ましい。これらの中でも、色素増感を行ったときの増感効率が高いという点で、酸化チタン、酸化スズおよび酸化亜鉛が特に好ましい。

【0027】金属酸化物以外に好ましい半導体として、いわゆる化合物半導体が挙げられる。これらは例えば、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物；カドミウムまたは鉛のセレン化物；カドミウムのテルル化物；等が挙げられる。また、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物；銅-インジウムの硫化物；等が挙げられる。これらの中でも、カドミウム、ガリウム、インジウム、銅、イオウ、砒素およびリンから選ばれる1種以上の元素を含む化合物半導体が好ましい。中でも、可視光を効率よく吸収する点において、CdS、InP、CdSe、CuInS_xCuInSe_xが特に好ましい。単体の半導体としては、珪素からなる半導体が好ましい。前記珪素からなる半導体には、ドープされたn型あるいはp型の結晶性Si、多結晶Si、アモルファスSiなどが含まれる。

【0028】前記半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ソルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ソルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のソルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルーソル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のゲルーソル法が好ましい。また、Degussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0029】前記半導体微粒子が酸化チタンの場合、前記ソルーゲル法、ゲルーソル法、塩化物の酸水素塩中の高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにソルーゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第8

0巻、第12号、3157～3171頁(1997年)に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。また、A. T. Wolde 編、*Nanotechnology, STT Netherlands Study Centre for Technology Trends*, pp 146-214, 1998, T. O. Kimら、*Aerosol Sci. Techn.*, 29, pp 1111-125 (1998) には無機半導体を含める種々の固体の超微粒子をソルゲル反応や気相分解法などで作る技術が記載されている。

【0030】本発明で用いる半導体微粒子は色素で増感されているのが好ましい。半導体微粒子の色素増感の方法と関連技術に関しては、例えば、柳田祥三監修、「色素増感型太陽電池の基礎と応用」技術教育出版(2001年)に解説されていて、本発明にも適用できる。本発明で用いる増感色素の種類は、上記の文献に記載されている増感色素を含め、特に限定されない。増感色素としては、例えば、シアニン、メロシアニンなどのメチニ系およびポリメチニ系色素；キサンテン系色素；トリフェニルメタン系色素；フタロシアニンおよび金属フタロシアニン誘導体、Ruピリジル錯体、クロロフィル類を含む金属ポルフィリン誘導体；などが挙げられる。メチニ色素は、例えば特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号の各公報、および欧州特許892411号、同911841号の各明細書に記載の色素が挙げられる。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズーシアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊；デー・エム・スター(D.M. Stürmer)著「ヘテロ素サイクリック・コンパウンズスペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482～515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊；「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369～422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク；英国特許第1,077,611号明細書；Ukrainskii Khimicheskij Zhurnal、第40巻、第3号、50

253～258頁；Dyes and Pigments、第21巻、227～234頁；およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0031】前記増感色素の中でも、光安定性に優れる点で、錯体色素が好ましい。中でも、ルテニウム錯体系の色素が特に好ましい。錯体色素については、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号の各明細書、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等の各公報に記載される錯体色素が挙げられる。

【0032】感光波長領域(分光感度)が互いに異なる増感色素を用いて、半導体微粒子をそれぞれ色素増感し、これを細孔内に別々に内包させてもよい。例えば、感光波長領域が、青色領域、緑色領域および赤色領域である増感色素を用いて、青色感光領域、緑色感光領域および赤色感光領域にそれぞれ色素増感された半導体微粒子を作製し、これらの半導体微粒子を各々別の細孔に内包させることができる。前記複数の細孔を青色感光細孔群、緑色感光細孔群および赤色感光細孔群に分割して、各群を規則的に配置することにより、3原色の光をカラーフィルターを通すことなく、高密度に分光して、光電変換等の光特性を発現する機能性ナノ構造体を作製することができる。

【0033】本発明では、増感色素とともに、増感の効率を改善する目的で各種の化合物を、細孔の内部、あるいは細孔を有する前記支持体と接する素材(細孔を取り囲む固体、液体の層や電解質など)に添加し、固定化することができる。これらの化合物としては、例えば、酸化還元性の有機分子として、キノン誘導体、アントラキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、ビオロゲン誘導体、フェロセン誘導体、金属EDTA錯体、フラーレン誘導体、TCNE、TCNQ、ブルシアンブルーなどのシアノ錯体、チオール類など；合成オリゴマーおよびポリマーとして、ポリイミド、ポリピロール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ(アルキルシロキサン)、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン誘導体、ポリエン類、オリゴシランおよびポリシランの誘導体、アルキルポリシラン、ポリ(p-フェニレン)誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)誘導体、合成ポリペプチドなど；生体関連分子として、蛋白質、酵素、抗体、DNA、RNA、糖類、多糖類、糖蛋白質類、キチン、キトサン、ビオチン、アビシン、神経細胞形成分子など；が挙げられる。

【0034】本発明の機能性ナノ構造体において、前記半導体微粒子(好ましくは色素増感された半導体微粒子)は前記細孔に内包された状態で含まれる。本発明では、互いに独立した数10ナノ～数100ナノオーダー

の細孔に、半導体微粒子を導入することにより、半導体微粒子が有する光電変換等の光特性を高密度に引き出すことを可能としている。前記半導体微粒子を細孔の内部に導入する方法としては、前記半導体微粒子の分散液に前記支持体を浸漬し、電析等を利用して細孔内に導入することができる。例えば、前述のアルミナ皮膜の陽極電解酸化成法によって作製されたアルミニウム基板と多孔性アルミナ膜との積層体を支持体として用いた場合は、まず、アルミニウム基板の導電性により、細孔の底部に導電性材料を電析し、その後、アルミニウム基板を除去し、導電性材料が露出している細孔内部に半導体微粒子を電析し、導入することができる。その他、前記支持体に前記半導体微粒子分散液を塗布し細孔中に半導体微粒子を注入した後に高温で乾燥する方法、あるいは細孔中に前記半導体微粒子の合成原料である金属アルコキシ化合物等の溶液を浸漬などによって導入した後に細孔中で前記半導体微粒子の合成を行う方法等によって半導体微粒子を細孔の内部に導入することもできる。

【0035】細孔に内包された半導体微粒子または色素増感された半導体微粒子（以下、「半導体微粒子等」という場合は双方を含むものとする）は細孔の内部に固定化されているのが好ましい。固定化は、化学的もしくは物理的吸着による固定化であっても、化学的な共有結合による固定化、およびこれらの組み合わせによる固定化であってもよい。また、固定化は、細孔の内壁や底を構成する材料に対する固定化であっても、あらかじめ細孔内に化学的結合または化学的もしくは物理的吸着相互作用によって担持された一次材料（例えば、有機シラン化合物などのカップリング化合物、脂質二分子膜、合成高分子、金等の金属材料など）が仲介する固定化であってもよい。前記半導体微粒子等が、前記細孔の内部に化学的結合によって固定されているのが好ましく、即ち、前記細孔の内部に直接または前記一次材料を介して化学的結合によって固定化されているのが好ましい。

【0036】また、前記半導体微粒子等の固定化は、前記支持体の細孔の内部において半導体微粒子等を一部融解させて、前記細孔を構成する材料（または前記一次材料）と物理的に連続した構造とすることによって行ってもよい。このような物理的に連続した構造は、例えば、半導体微粒子等を前記細孔内部に導入した後、半導体微粒子の表面が融解する高温に曝すことによって得られる。また、半導体微粒子等は、互いに凝集して一体化した構造体として、即ち、多孔性の半導体材料として細孔に内包されてもよい。半導体微粒子に加熱処理を施し、多孔性半導体の形態の一体化した構造体を得る方法、およびその色素増感の方法については、柳田祥三監修、色素増感型太陽電池の基礎と応用、技術教育出版、2001年、に解説されていて、本発明にも適用できる。

【0037】半導体微粒子等は、前記細孔の内部において少なくとも一部が導電性材料と接しているのが好まし

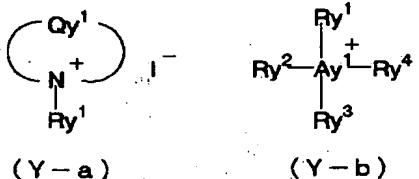
い。前記導電性材料としては、導電性の高い金属材料または炭素材料が好ましい。前記金属材料としては、抵抗の低いアルミニウム、銅なども好ましいが、金、白金、銀、チタンなどに代表される耐腐食性の金属もしくは合金が特に好ましい。前記炭素材料としては、グラファイト、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、フラー、およびカーボンナノチューブが有用である。また、前記半導体微粒子が細孔の内部において物理的に接触する導電性材料は、電極を構成する導電性材料の一部すなわち端子として作用していることが好ましい。また、前記電極端子は、電気的な等価回路上、細孔ごとに電気的に絶縁され独立した端子を構成していることが好ましい。例えば、前記細孔の底部に電析等を利用して導電性材料からなる層を形成した後、前記半導体微粒子を細孔内に導入することで、細孔内部において前記半導体微粒子を導電性材料に接触させることができる。さらに、細孔内の壁材を絶縁体材料で構成することで、細孔ごとに電気的に絶縁され独立した端子を構成可能な機能性ナノ構造体が得られる。

【0038】半導体微粒子に増感色素を吸着させることによって、半導体微粒子を色素増感させることができる増感色素を吸着する方法については限定されないが、典型的には、2種の方法を用いることができる。1つは、あらかじめ細孔の外部で色素を吸着、担持させた半導体微粒子を細孔内に充填する方法、他の1つは、あらかじめ細孔内に充填した半導体微粒子に対して、色素を溶液中で吸着させる方法である。これらのうち増感の効率を高める点で好ましいのは前者の方法である。前者の方法については、従来公知の一般的方法を利用して、半導体微粒子へ増感色素を吸着させることができる。細孔内に半導体微粒子を導入させた後、増感色素を吸着する方法としては、色素の溶液中に、充分に乾燥した半導体微粒子を内包する多孔性支持体を浸漬する方法、または、色素の溶液を半導体微粒子を内包する細孔に添加する方法を用いることができる。支持体の浸漬には、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。また細孔への色素溶液の添加方法としては、インクジェット法、スピンドル法、スプレー法等がある。半導体微粒子への増感色素の吸着際に用いられる色素溶液の溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキソリジノン、エステル類

(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0039】本発明の機能性ナノ構造体を、電荷移動層、すなわち電子や正孔を輸送できる材料と接合することによって、前記機能性ナノ構造体から光電変換機能を取り出すことができる。ここで、電荷移動層とは、半導体微粒子に担持される増感色素の酸化体に、電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層をいう。電荷輸送層と前記機能性ナノ構造体との接合は、前記電荷移動層から前記増感色素の酸化体への電子補充が可能となる態様であれば、どのような態様であってもよい。例えば、前記電荷輸送材料が液体である場合は、細孔内に浸透させて、半導体微粒子からなる層に浸透させて接合することができる。また、前記電荷輸送材料が固体である場合は、細孔内に半導体微粒子を導入する前または後に、細孔内に前記電荷輸送材料の合成原料である前駆体化合物を気体もしくは液体として導入したのち、電解反応によって半導体微粒子からなる層に接する電荷輸送層を形成することによって接合することもできる。

【0040】本発明に利用可能な電荷輸送材料の代表例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオ*



【0043】前記一般式 ($Y-a$) 中、 Qy' は窒素原子と共に 5 または 6 員環の芳香族カチオンを形成し得る原子団を表す。 Qy' は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれる 1 種以上の原子により構成されるのが好ましい。 Qy' により形成される 5 員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環またはトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環またはイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環またはイミダゾール環であるのが特に好ましい。 Qy' により形成される 6 員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環またはトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0044】前記一般式 ($Y - b$) 中、 $A'y'$ は窒素原子またはリン原子を表す。

【0045】前記一般式 $(Y - a)$ 、 $(Y - b)$ および $(Y - c)$ 中の $R y'$ ～ $R y''$ はそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1～2

* ンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかわる電荷輸送材料の他に、②固体中のキャリアー移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料、を用いることもできる。これらは、単独で使用することも併用することもできる。これらの中でも、光電変換効率と耐久性の両立という観点から最も好ましいものは溶融塩電解質である。

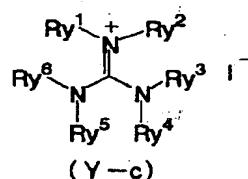
【0041】以下、本発明に利用可能な電荷輸送材料の具体例を示す。

(1) 溶融塩電解質

本発明に利用可能な溶融塩電解質としては、例えば、W O 95/18456号公報、特開平8-259543号公報、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができる。好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)および(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

[0042]

【化 1】



4、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換または無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基または炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。また、一般式(Y-b)中のR^{y1}~R^{y4}のうち2つ以上が互いに連結してA^{y1}を含む非芳香族環を形成してもよい、一般式(Y-c)中のR^{y1}~R^{y4}のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0046】前記一般式 ($Y - a$)、($Y - b$) および ($Y - c$) 中の $Q y'$ および $R y' \sim R y''$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキ

17

シ基（メトキシ基、エトキシ基等）、アリーロキシ基（フェノキシ基等）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（エトキシカルボニル基等）、炭酸エステル基（エトキシカルボニルオキシ基等）、アシリル基（アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタノスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、アシリオキシ基（アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、スルホニルオキシ基（メタノスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等）、ホスホニル基（ジエチルホスホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（N,N-ジメチルカルバモイル基等）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、複素環基（ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等）、アルケニル基（ビニル基、1-プロペニル基等）等が挙げられる。

【0047】前記一般式(Y-a)、(Y-b)または*

18

* (Y-c)により表される化合物は、Q^{y'}またはR^{y'}～R^{y'*}を介して多量体を形成してもよい。

【0048】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換え可能なアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(CI⁻、Br⁻等)、NS⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)_n⁻、(CF₃CF₂SO₂)_n⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph₂B⁻、(CF₃SO₂)_nN⁻またはBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素塩を添加することもできる。

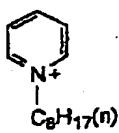
【0049】本発明に好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、本発明は以下の具体例によってなんら制限されるものではない。

【0050】

【化2】

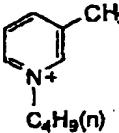
19

(Y1)

 X^-

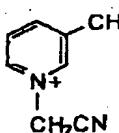
- Y1-1 $X=I$
- Y1-2 $X=BF_4^-$
- Y1-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
- Y1-4 $X=PF_6^-$

(Y2)

 X^-

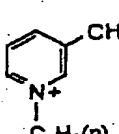
- Y2-1 $X=I$
- Y2-2 $X=BF_4^-$
- Y2-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
- Y2-4 $X=CF_3COO$
- Y2-5 $X=SCN$
- Y2-6 $X=CF_3SO_3$

(Y3)

 X^-

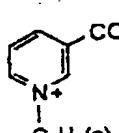
- Y3-1 $X=I$
- Y3-2 $X=BF_4^-$
- Y3-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y4)

 X^-

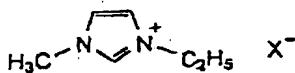
- Y4-1 $X=I$
- Y4-2 $X=BF_4^-$
- Y4-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y5)

 X^-

- Y5-1 $X=I$
- Y5-2 $X=BF_4^-$
- Y5-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y6)

 X^-

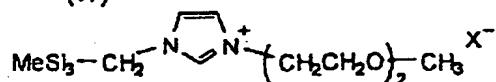
- Y6-1 $X=I$
- Y6-2 $X=BF_4^-$
- Y6-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
- Y6-4 $X=Br$
- Y6-5 $X=CF_3COO$
- Y6-6 $X=SCN$
- Y6-7 $X=CF_3SO_3$

【0051】

【化3】

21

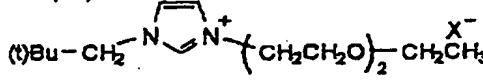
(Y7)



22

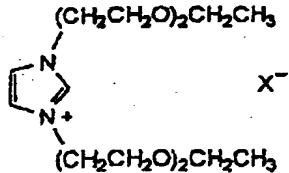
- Y7-1 X=I
- Y7-2 X=BF₄
- Y7-3 X=N(SO₂CF₃)₂
- Y7-4 X=CF₃COO
- Y7-5 X=SCN

(Y8)



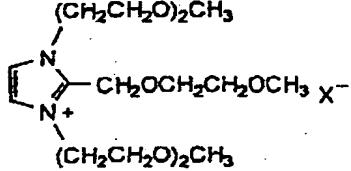
- Y8-1 X=I
- Y8-2 X=BF₄
- Y8-3 X=N(SO₂CF₃)₂
- Y8-4 X=PF₆
- Y8-5 X=CF₃COO
- Y8-6 X=SCN
- Y8-7 X=CF₃SO₃

(Y9)



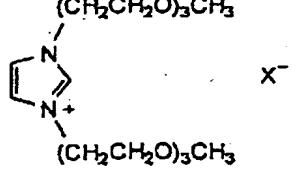
- Y9-1 X=I
- Y9-2 X=BF₄
- Y9-3 X=N(SO₂CF₃)₂
- Y9-4 X=CF₃COO
- Y9-5 X=SCN
- Y9-6 X=CF₃SO₃

(Y10)



- Y10-1 X=I
- Y10-2 X=BF₄
- Y10-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y11)



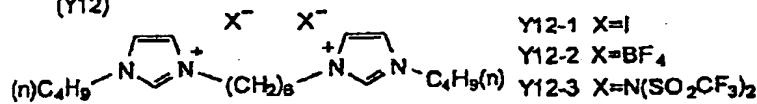
- Y11-1 X=I
- Y11-2 X=BF₄
- Y11-3 X=N(SO₂CF₃)₂

[0052]

[化4]

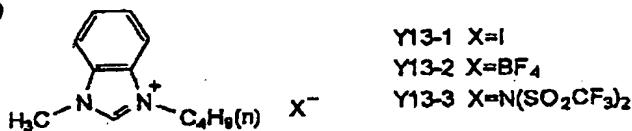
23

(Y12)

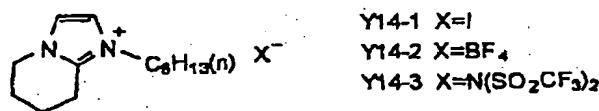


24

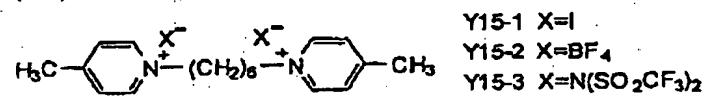
(Y13)



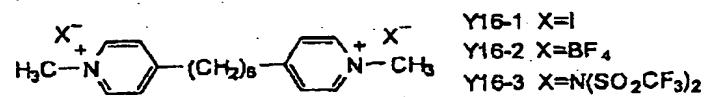
(Y14)



(Y15)



(Y16)

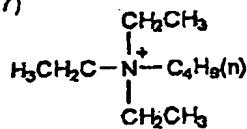


【0053】

【化5】

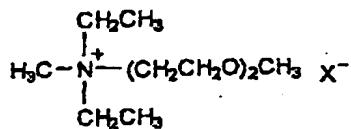
25

(Y17)

 X^-

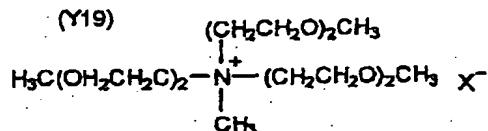
Y17-1 X=I
Y17-2 X=BF₄
Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y17-4 X=PF₆

(Y18)



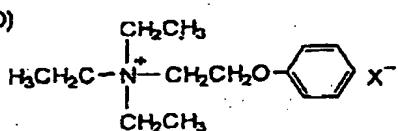
Y18-1 X=I
Y18-2 X=BF₄
Y18-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y19)



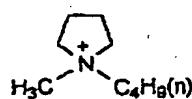
Y19-1 X=I
Y19-2 X=BF₄
Y19-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y19-4 X=CF₃COO
Y19-5 X=SCN
Y19-6 X=CF₃SO₃

(Y20)



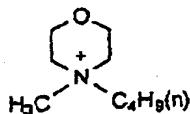
Y20-1 X=I
Y20-2 X=BF₄
Y20-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y21)

 X^-

Y21-1 X=I
Y21-2 X=BF₄
Y21-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y22)

 X^-

Y22-1 X=I
Y22-2 X=BF₄
Y22-3 X=N(SO₂CF₃)₂

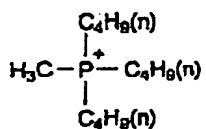
[0054]

[化6]

27

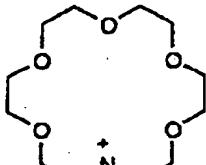
28

(Y23)



X⁻ Y23-1 X=I
Y23-2 X=BF₄
Y23-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y24)



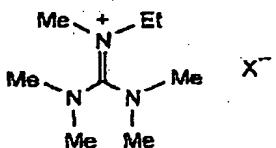
X⁻ Y24-1 X=I
Y24-2 X=BF₄
Y24-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y25)



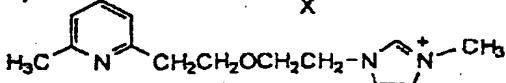
X⁻ Y25-1 X=I
Y25-2 X=BF₄
Y25-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y26)



X⁻ Y26-1 X=I
Y26-2 X=N(SO₂CF₃)₂
Y26-3 X=BF₄
Y26-4 X=PF₆

(Y27)

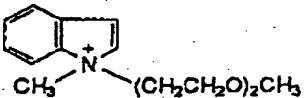


X⁻ Y27-1 X=I
Y27-2 X=N(SO₂CF₃)₂
Y27-3 X=BF₄
Y27-4 X=CF₃COO
Y27-5 X=SCN
Y27-6 X=CF₃SO₃

【0055】

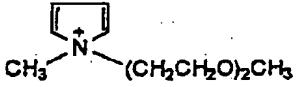
【化7】

(Y28)



X⁻ Y28-1 X=I
Y28-2 X=BF₄
Y28-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y29)



X⁻ Y29-1 X=I
Y29-2 X=BF₄
Y29-3 X=N(SO₂CF₃)₂

【0056】前記溶融塩電解質には、溶媒を用いないのが好ましい。後述する溶媒を添加することもできるが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~2.0質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0057】(2) 電解液

本発明において電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。前記電解質は、I_nとヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI_nなどの金属ヨウ化物、またはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br⁻と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr⁻などの金属臭化物、またはテトラアルキルアンモニウ

ムプロマイド、ピリジニウムプロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など) のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもI₁と、L_iI₁やピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩とを組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は単独で使用して併用してもよい。

【0058】前記電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、Polymer Electrolyte Reviews-1および2[”](J. R. MaccallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0059】(4) 正孔輸送材料

本発明において、前記電荷輸送層の材料として、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。

(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)9, 9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO 97/10617)、1, 1'-ビス{4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4', -ビス

[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が空素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミ

ン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、α, α, α', α'-テトラメチル-α, α'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザシン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)等に示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。

【0060】また、有機正孔輸送材料としては、α-オクチルチオフェンおよびα, ω-ジヘキシル-α-オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, No. 7, p557)、ヘキサドデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンスラ[2, 3-b: 6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol 120, No. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (N. ALWA著, WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0061】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするために、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネットのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi [(CF₃SO₂)₂N]⁺のような塩を添加してもよい。

【0062】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。p型無機化合物半導体のバンドギャップは色素吸収を妨げないため大きいことが好ましい。p型無機化合物半導体のバンドギャップは、2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。本発明の光電変換素子に使用する色素によって電荷移動層に使用するp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。本発明に好ましく使用されるp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体としてはCuI、CuSCN、CuInSe_x、Cu(In,Ga)Se_x、CuGaSe_x、Cu₂O、CuS、CuGaS_x、CuInS_x、CuAl_{1-x}Se_xなどが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。銅を含む化合物以外に用いることができるp型無機化合物半導体としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₃、Cr₂O₃等を挙げることができる。また、本発明のp型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ cm²/V·secであり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ cm²/V·secである。さらに、本発明の電荷移動層の好ましい導電率は $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ S/cmであり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ S/cmである。

【0063】本発明の光素子は、本発明の機能性ナノ構造体を用いて構成され、その形態については特に限定されない。本発明の光素子の一実施形態としては、前記機能性ナノ構造体と、前記ナノ構造体中の半導体微粒子が光を照射されることによって発生した電子を電流として取り出す手段とを備えた光素子が挙げられる。

【0064】本発明の光素子の好ましい実施形態としては、記録材料として高密度光記録材料、光エレクトロニクス素子、光電変換素子などが挙げられる。また、本発明の機能性ナノ構造体を二次元受光アレイとして備えたアレイセンサーやイメージセンサーなどの画像センシング素子、画像情報演算素子の形態も好ましい。さらに、本発明のナノ多孔性構造体を、気体や溶液中の微量成分の検出や濃度のモニタリング、生体関連物質のセンシング、など環境センサーの1つとして応用することも可能である。

【0065】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操

作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

1. 平面細孔配列を持つナノ多孔性構造体の作製

リン酸5.6質量%、硫酸1.4質量%、エチレングリコール3質量%含む電解水溶液に、純度99.99%のアルミニウムの地金基板（厚さ0.5mm、電解の有効表面積2cm²）を作用極、炭素電極を対極として浸漬し、温度60℃で作用極を正極として0.5Aの定電流を4分間流し、電解エッチング処理を行い、アルミニウム基板の表面を光学的に平坦な鏡面に仕上げた。

【0066】得られた鏡面アルミニウム基板を0.3mol/Lの硫酸水溶液に浸漬し、温度15℃で25Vの電圧を5分間印加して、アルミニウム表面の陽極酸化処理を行った。以上のようにして、アルミニウム基板の表面に厚さ約730nmの酸化アルミニウムの皮膜を形成した。走査型電子顕微鏡(SEM)により皮膜表面を観察したところ、皮膜表面には、平均の口径が120nmの円形の開口部が、中心間距離200nmの等間隔で網目状に六方最密充填の配置（開口部が正三角形の頂点を占める配置）で、二次元的に規則性をもって配列していることが確認できた。この表面における開口率は33%であった。また、前記網目構造の面に対して垂直な破断面を観察した結果、前記開口部を有する細孔の深さは約900nmであることがわかった。また、電解条件（温度、時間、電解液組成）を変えたアルミナの陽極酸化処理、ならびに陽極酸化膜の希リン酸によるエッチング処理（口径の拡大処理）によって、細孔の平均口径が30nm～650nmの範囲で異なるアルミニウム基板を作製した。600nmまでは比較的口径の均等な細孔の配列が得られたが、600nmを越える細孔口径では、細孔の形と口径にはばつきが生じ、細孔の開口部が配置された酸化アルミニウムの皮膜表面には、良好な網目構造が観察されなかった。

【0067】2. 細孔の深さの調整と電極基板の作製

多孔性の酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基板と対極の炭素電極とを、1質量%のKAuCl₄溶液に浸漬し、前記アルミニウム基板を陰極として、温度50℃で約1mA/cm²の一定電流密度で電解を行い、細孔中の底に金の微粒子を析出させる操作を行った。電解時間を変えることにより、金の析出量を制御した結果、金粒子の層が細孔の底部から200nmまで成長し、細孔の最終的な深さは500nmとなった。こうして、導電性の金微粒子層が底材として充填されたapseクト比が約4.2の細孔の規則的な配列からなる平板状の多孔性構造体が得られた。さらに、金の析出量を増加もしくは減少させることにより、細孔の深さを80nm～700nmの範囲で変えた基板を作製した。細孔深さを変えることによって多孔性アルミナ層の色が変化する様子が観測された。

【0068】次に、Lagmuir-Blodgett薄膜製造装置を用いて、上記の多孔性支持体の片面を、リン酸の希釈水溶液が入った水槽に浮かべて、片面を15°Cでエッティング処理し、エッティング時間を制御することにより、アルミニウム基板を溶解して金微粒子が充填された多孔性アルミナ薄膜を得た。エッティングは、水槽の溶液を中和することにより停止した。一方、抵抗100Ω/cm²の酸化スズ透明導電膜（厚さ1μm）でからなる直径10μmの小電極（ピクセル）が、100μmの等間隔で二次元配列して構成されるピクセル配列と、各ピクセルに電気的に結合するクロムと金とからなる幅10μmの配線によって構成されるアレイパターンを、リソグラフィーによってガラス基板表面に設けたパターン電極基板（正方形、1×1cm）を用意した。このパターン電極基板をテフロン製支持体に固定し、水槽中に垂直に浸漬してからゆっくりと低速で引き上げ、基板のパターン電極面上に、水面上の多孔性アルミナ薄膜を付着させた。多孔性アルミナ薄膜が被覆されたパターン電極基板を、電気炉で600°C、30分加熱処理した。こうして、金を充填した多孔性アルミナ薄膜がパターン電極上に固定化された。

【0069】3. 細孔中への半導体微粒子の充填
ゾルゲル法で合成した平均粒径が15nmのアナターゼ型TiO₂の半導体微粒子を、濃度0.2質量%で純水に分散した透明な分散液を用意した。2で作製したパターン電極基板の多孔性アルミナ膜面と、対極の白金基板をテフロンスペーサー（0.3mm）を挟んで対向させ、この間の空間に、上記のTiO₂分散液を満たした後、アルミナ支持体側を陰極、白金対極側を正極として両電極間に5Vの電圧を3分間印加し、電気泳動によってTiO₂粒子をアルミナ支持体に電着した。走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果、TiO₂微粒子が細孔内の金粒子層上に沈積し、充填されていることが確認された。最後に、支持体基板を電気炉で、450°Cで20分加熱処理した。この処理によって、細孔中に充填されたTiO₂粒子の表面が融着して多孔性凝集物となった様子がSEMで観察された。

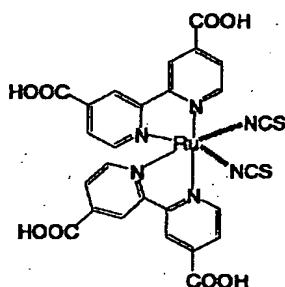
【0070】4. 増感色素の吸着
長波長側に750nmまで吸収を持ち、青色～緑色領域に吸収ピークを有する増感色素として、以下に示すRu錯体色素（色素R-1）を、乾燥したアセトニトリル：t-ブタノール：エタノール（2:1:1）の混合溶媒に濃度3×10⁻⁴mol/Lに溶解した。この色素溶液に添加剤として、p-C₆H₅-C₆H₄-O-(CH₂C₆H₅-O)₂-SO₃Naの構造の有機スルホン酸誘導体を0.025mol/Lの濃度となるように溶解して色素吸着用の溶液を調製した。次に、3で作製したTiO₂半導体微粒子を充填した多孔性電極基板を、上記の吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40°Cで3時間放置した。このようにして半導体微粒子層に色素

が吸着し、赤色に着色した細孔の規則的網目構造を表面層にもつ色素増感半導体電極基板が得られた。

【0071】

【化8】

色素R-1



【0072】5. 光電変換型アレイセンサー（イメージセンサー）の作製

上記の色素増感半導体パターン電極基板（受光面積1.0cm²）に対して、対極の白金蒸着ガラス基板を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー（厚さ25μm）を挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120°Cに加熱し両基板を圧着した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。対極の基板のコーナー部にあらかじめ設けた電解液注液用の細孔を通して、電解液としてY7-2/Y8-1/ヨウ素=15:35:1（重量比）の組成からなる室温溶融塩を基板の細孔から毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。溶融塩の注入後、真空下でセルを数時間吸引し溶融塩電解液を細孔中の色素増感半導体微粒子層に浸透させた。最後に注液用の細孔を低融点ガラスで封じ、平板積層構造の光電変換型高密度イメージセンサーを試作した。

【0073】図1に、作製した光電変換型高密度イメージセンサーの部分断面斜視図を示す。図1中、1は規則的二次元配列の細孔をもつ絶縁性のアルミナ層、2は導電性の金粒子層、3は半導体微粒子層または色素増感半導体微粒子層、4は微小電極、5は配線材料を示す。

【0074】6. イメージセンサーの光电流出力の測定
色素増感半導体パターン電極基板に作られたピクセル電極（色素増感半導体が充填された細孔の複数と電気的に結合した小電極）は等価でありその数は極めて多い（画素数密度として約10⁴個/cm²）。本実験では、ピクセルの光电流特性の計測を目的とし、配線パターンによって各ピクセルと独立につながる出力端子のいくつかを取り出して、ピコアンペーマーを経由して、共通対極である白金対極の共通端子に結線した。光源に150Wのキセノンランプを用いて、上記のイメージセンサーに対し、半透明のパターン電極基板側からガラス支持体を通して入射光強度が80mW/cm²の白色光を照射し、短絡光电流を測定した。また、分光特性を測定する目的で、光源に光学干渉フィルターを装着し、単色光を照射

して光電流スペクトルを測定した。1個のピクセル（面積約 $100\mu\text{m}^2$ ）は細孔（口径が 120nm ）の数として約3000個に相当し、従って各ピクセルで発生する短絡光電流は、3000個の細孔の光電流応答を合計した値として出力される。また、細孔自体の画素数密度は、細孔口径が 120nm の場合は $3 \times 10^9\text{個}/\text{cm}^2$ *

*に達する。

【0075】細孔の口径が異なる多孔性アルミナ基板を出発材料として作った種々のイメージセンサーについて、光電流の強度を計測した結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

センサーNo.	半導体微粒子		細孔形状の均一性	細孔の口径(nm)	細孔の深さ(nm)	光電流値(nA/pixel)	光電流スペクトルのピーク波長(nm)	備考
	種類	色素増感の有無						
1	—	—	良	120	500	0	—	比較例
2	TiO ₂	無	良	120	500	0.1	380	本発明
3	TiO ₂	有	良	120	500	0.5	510	本発明
4	TiO ₂	有	良	30	500	0.1	510	比較例
5	TiO ₂	有	良	60	500	0.3	510	本発明
6	TiO ₂	有	良	300	500	0.6	510	本発明
7	TiO ₂	有	良	450	500	0.6	510	本発明
8	TiO ₂	有	やや悪	550	500	0.4	510	本発明
9	TiO ₂	有	悪	650	500	0.3	510	比較例
10	TiO ₂	有	良	120	80	0.2	510	比較例
11	TiO ₂	有	良	120	150	0.3	510	本発明
12	TiO ₂	有	良	120	250	0.4	510	本発明

【0077】ピクセルからの光電流応答はいずれも半導体電極側の極性が負となるアノード電流であった。光電流は、実測絶対値としては小さいが、色素増感TiO₂の系では電流密度としてmA/cm²のオーダーであり、高い量子効率で光電変換されていることを示す。色素増感されていない半導体についても同様に測定したところ、短波長において光電流が観測され、短波長光に対して光電変換機能を持つ（光センシングを行う）ことが示された。

【0078】本実施例ではTiO₂粒子について増感光電流の計測の例を示したが、他の半導体（ZnO、SnO₂など）の微粒子を用いた実験でも同様な光電流効果が得られた。とくに、SnO₂微粒子を用いた場合は、フタロシアニン系色素、メロシアニン系色素など、吸収波長領域400nm～800nmにかけて異なる多くの種類の増感色素を用いて、可視光の異なった波長範囲で増感光電流を取り出すことができた。即ち、分光感度の異なる色素、青色感光領域、緑色感光領域、赤色感光領域の3領域にわたって異なる分光感度をもつ増感色素を用いて、カラーセンシング素子を作製可能であることが示された。

※【0079】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体微粒子の光特性が高密度二次元情報として入出力可能な機能性ナノ構造体およびこれを用いた光素子を提供することができる。また、本発明によれば、光電変換等の光特性を高密度に発現可能な機能性ナノ構造体および光素子を提供することができる。また、本発明によれば、高密度の光素子や光エレクトロニクス素子が得られるとともに、光電変換機能をもつ色素増感半導体を画素単位に用いることでCCDに代わる高密度アレイセンサーが創製可能となる。

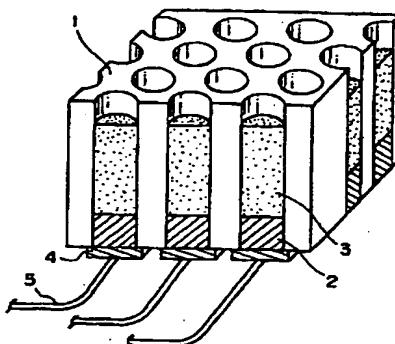
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光素子を光電変換型高密度イメージセンサーに適用した一実施例の部分断面斜視図である。

【符号の説明】

- 1 規則的二次元配列の細孔をもつ絶縁性のアルミナ層
- 2 導電性金粒子層
- 3 半導体微粒子層もしくは色素増感半導体微粒子層
- 4 微小電極
- 5 配線材料

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
// C 25 D 11/04

識別記号

F I
H 0 1 L 29/28

マークコード(参考)

F ターム(参考) 4M118 AA01 AB01 BA05 BA30 CA14
CA25 CA40 CB05 CB14 DD02
EA01 GC20 HA25
5F049 MA01 MB04 MB05 MB07 MB08
NA09 NB05 QA20 RA02 SS10
5F051 AA04 AA05 AA08 AA09 AA14
BA05 GA03 GA20
5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE08
EE16 EE18 HH04